

XP-002328776

c:\epodata\sealeplog\SA577232.log

BEST AVAILABLE COPY

10/15 - (C) FILE CAPLUS

STN CA Caesar accession number : 1468

AN - 1997:76542 CAPLUS

DN - 126:89919

TI - Manufacture of .alpha.-olefin polymers with high stereoregularity and wide molecular weight distribution

IN - Igai, Shigeru; Ikeuchi, Hiromichi; Yamashita, Jun

PA - Ube Industries, Japan

SO - Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 12 pp.

CODEN: JKXXAF

DT - Patent

LA - Japanese

PAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PN - <del>1997:76542</del>	A2	19961119	JP 1995-108433	19950502

PRAI- JP 1995-108433 19950502

OS - MARPAT 126:89919

AB - Polymers are manufd. by polyng . .alpha.-olefins in the presence of catalysts comprising (A) solid components contg. Mg, Ti, halogens, and electron donors, (B) org. Al compds., (C) ~~1,3-diene~~ (R1-3 = C1-10 hydrocarbyl), and (D) ~~org. Al compds.~~ Thus, propylene was polynd . at 70.degree. for 1 h in the presence of 7.9 mg solid catalyst component obtained from AlCl3, Me(StO)3Si, BuMgCl, TiCl4, and diheptyl phthalate, 2.1 mmol Et3Al, 0.233 mol bis(diethylamino)dimethoxysilane, and 0.116 mol cyclopentyl(piperidino)dimethoxysilane to give polypropylene with melt flow rate 41.5 g/10 min, glass-transition temp. 164.1, and mol. wt. distribution 8.9 at catalytic activity 37.8 kg polypropylene/g catalyst .h.

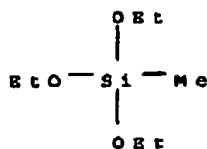
IT - 2031-67-6 , Methyltriethoxysilane 34690-74-9 ,

Bis(diethylamino)dimethoxysilane

RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)

( catalysts contg. transition metals, aluminum compds., and silane compds. for manuf. of polyolefins with wide mol. wt. distribution)

RN - 2031-67-6 CAPLUS

CN - ~~Bis(diethylamino)dimethoxysilane~~ (8CI, 9CI) (CA INDEX NAME)

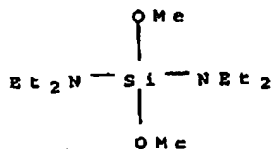
RN - 34690-74-9 CAPLUS

CN - ~~Bis(diethylamino)dimethoxysilane~~ (9CI) (CA INDEX NAME)

Best Available Copy

c:\epodata\sca\eplogfSA577232.log

NAME)



(c)

AN - 1997:76542 CAPLUS  
DN - 126:89919  
TI - Manufacture of .alpha.-olefin polymers with high stereoregularity  
and wide molecular weight distribution  
IN - Igai, Shigeru; Ikeuchi, Hiromichi; Yamashita, Jun  
PA - Ube Industries, Japan  
SO - Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 12 pp.  
CODEN: JKXKAP  
DT - Patent  
LA - Japanese  
FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PN - JP8301920	A2	19961119	JP 1995-108433	19950502

PRAI- JP 1995-108433 19950502  
OS - MARPAT 126:89919

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-301920

(43) 公開日 平成8年(1996)11月19日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/654 10/06	M F G		C 0 8 F 4/654 10/06	M F G

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平7-108433

(22) 出願日 平成7年(1995)5月2日

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72) 発明者 猪飼 滋

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉研究所内

(72) 発明者 池内 博通

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉研究所内

(72) 発明者 山下 純

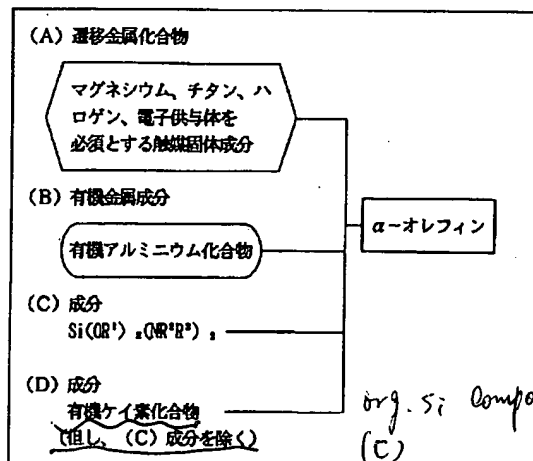
千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉研究所内

(54) 【発明の名称】  $\alpha$ -オレフィンの重合方法

(57) 【要約】

【構成】 [A] マグネシウム、チタン、ハロゲン元素、及び電子供与体を必須とする触媒固体成分、[B] 有機アルミニウム化合物成分、[C] 一般式  $\text{Si}(\text{OR}^1)_2(\text{NR}^2\text{R}^3)_2$  (式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、及び $\text{R}^3$ は炭素数1~10の炭化水素基を示す。) で表わされる有機ケイ素化合物成分、及び[D] 有機ケイ素化合物成分(但し、[C] 成分の有機ケイ素化合物を除く)とからなる触媒の存在下に、 $\alpha$ -オレフィンを重合する方法。

【効果】 活性が高く、ポリマーの立体規則性が高く、且つ分子量分布が大きい $\alpha$ -オレフィン重合体を与えることができる。



no! (D) is not  $\text{Si}(\text{R})_4$

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】〔A〕マグネシウム、チタン、ハロゲン元素、及び電子供与体を必須とする触媒固体成分、

〔B〕有機アルミニウム化合物成分、〔C〕一般式  $\text{Si}(\text{OR}^1)_2(\text{NR}^2\text{R}^3)_2$  (式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、及び $\text{R}^3$ は炭素数 1~10の炭化水素基を示す。) で表わされる有機ケイ素化合物成分、及び〔D〕有機ケイ素化合物成分(但し、

〔C〕成分の有機ケイ素化合物を除く)とからなる触媒の存在下に、 $\alpha$ -オレフィンを重合する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高立体規則性で分子量分布の広い $\alpha$ -オレフィンの単独重合体、あるいは他の $\alpha$ -オレフィンと共重合体を製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術及びその問題点】近年、 $\alpha$ -オレフィンを重合するために、マグネシウム、チタン、ハロゲン元素、及び電子供与体を必須とする触媒固体成分、周期律表 I~III 族金属の有機金属化合物、及び第三成分としての電子供与体からなる担持型高活性触媒系が、特開昭57-63310号公報、特開昭58-83016号公報、特開昭59-58010号公報、特開昭60-44507号公報などに数多く提案されている。さらに、特開昭62-11705号公報、特開昭63-258907号公報、特開平2-84404号公報、特開平4-202505号公報、特開平4-370103号公報などには、第三成分として特定の有機ケイ素化合物を用いることを特徴とする重合触媒が開示されている。

【0003】しかし、上記の担持型触媒系を用いて得られるオレフィン重合体は、通常、分子量分布は一般に狭く、重合体溶融時の粘弾性が小さく、用途によっては成形性に問題となる場合がある。この問題を改善するために、複数の重合器を用いた重合あるいは多段重合することによって、分子量分布の拡大させる手段が取られている。しかし、このような方法は煩雑な操作が必要であり、単段の重合で分子量分布の広い $\alpha$ -オレフィン重合体を得られる方法が望まれている。また、特開平3-7703号公報には、第三成分の電子供与体として異なるM.F.R.を与える二種の電子供与体を混合して用いる重合方法が開示されているが、さらに改善が望まれている。

## 【0004】

【発明の目的】本発明は、高活性担持型触媒を用いて $\alpha$ -オレフィンを重合させて、立体規則性及び分子量分布の広い $\alpha$ -オレフィン重合体を製造する方法を提供する。

## 【0005】

【問題点解決のための技術的手段】本発明は、〔A〕マグネシウム、チタン、ハロゲン元素、及び電子供与体を必須とする触媒固体成分、〔B〕有機アルミニウム化合物成分、〔C〕一般式  $\text{Si}(\text{OR}^1)_2(\text{NR}^2\text{R}^3)_2$  (式中、

2

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、及び $\text{R}^3$ は炭素数 1~10の炭化水素基を示す。) で表わされる有機ケイ素化合物成分、及び〔D〕有機ケイ素化合物成分(但し、〔C〕成分の有機ケイ素化合物を除く)とからなる触媒の存在下に、 $\alpha$ -オレフィンを重合する方法を提供する。

【0006】本発明においては、成分〔A〕としてマグネシウム、チタン、ハロゲン元素、及び電子供与体を必須とする触媒固体成分を使用する。この触媒固体成分の製造方法は特に限定されず、例えば、特開昭54-94590号公報、同56-55405号公報、同56-45909号公報、同56-163102号公報、同57-63310号公報、同57-115408号公報、同58-83006号公報、同58-83016号公報、同58-138707号公報、同59-149905号公報、同60-23404号公報、同60-32805号公報、同61-18330号公報、同61-55104号公報、特開平2-77413号公報、同2-117905号公報などに提案されている方法が採用できる。代表的な製造方法として、

(1)塩化マグネシウムなどのマグネシウム化合物、電子供与体、及び $\text{TiCl}_4$ などのハロゲン化チタン化合物を共粉砕する方法、(2)溶媒にマグネシウム化合物及び電子供与体を溶解し、この溶液にハロゲン化チタン化合物を添加して触媒固体を析出させる方法などが挙げられる。

【0007】成分〔A〕としては、特開昭60-152511号公報、同61-31402号公報、同62-81405号公報に記載の触媒固体成分が、本発明の効果を達成する上で特に好ましい。これら記載の製造方法によれば、ハロゲン化アルミニウムと有機ケイ素化合物を反応させ、さらにグリニヤール化合物を反応させて固体を析出させる。上記反応で使用するこのできるハロゲン化アルミニウムは、無水のハロゲン化アルミニウムが好ましいが、吸湿性により完全に無水のものをを用いることが困難であり、少量の水分を含有するハロゲン化アルミニウムも用いることができる。ハロゲン化アルミニウムの具体例としては、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、三沃化アルミニウムを挙げることができる。特に三塩化アルミニウムが好ましい。

【0008】上記反応で使用される有機ケイ素化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリメチルモノエトキシシラン、トリメチルモノブトキシシランを挙げることができる。特に、メチルフェニルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランが好ましい。

【0009】ハロゲン化アルミニウムと有機ケイ素化合物の反応における化合物の使用量は、元素比 ( $\text{Al}/\text{Si}$ ) で通常 0.4~1.5、好ましくは 0.7~1.3の範囲であ

り、反応するに際しヘキサン、トルエンなどの不活性溶媒を使用することが好ましい。反応温度は通常10～100℃、好ましくは20～80℃であり、反応時間は通常0.2～5時間、好ましくは0.5～3時間である。

【0010】上記反応で使用するグリニヤール化合物の具体例としては、エチルマグネシウムクロライド、プロピルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムクロライド、ヘキシルマグネシウムクロライド、オクチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムブロマイド、プロピルマグネシウムブロマイド、ブチルマグネシウムブロマイド、エチルマグネシウムアイオダイドが挙げられる。グリニヤール化合物の溶媒としては、例えば、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジイソアミルエーテル等の脂肪族エーテル、テトラヒドロフランなどの脂肪族環状エーテルを使用することができる。

【0011】グリニヤール化合物の使用量は、前記ハロゲン化アルミニウムと有機ケイ素化合物の反応生成物の調製に使用されたハロゲン化アルミニウムに対する元素比(Mg/Al)で通常0.5～3、好ましくは1.5～2.3の範囲である。反応温度は通常-50～100℃、好ましくは-20～50℃、反応時間は通常0.2～5時間、好ましくは0.5～3時間である。

【0012】ハロゲン化アルミニウムとケイ素化合物との反応、続いてグリニヤール化合物との反応において得られた白色系の固体を、電子供与体及びハロゲン化チタン化合物と接触処理する。接触処理の方法としては、

(1)固体をハロゲン化チタン化合物で処理した後、電子供与体で処理し、さらに再度ハロゲン化チタン化合物で処理する方法、および、(2)固体をハロゲン化チタン化合物と電子供与体の共存下で処理した後、ハロゲン化チタン化合物で処理する方法、などの従来良く知られた方法が採用できる。例えば上記固体を不活性溶媒中に分散させ、これに電子供与体または/及びハロゲン化チタン化合物を溶解する、あるいは不活性溶媒を使用せずに電子供与体または/及び液状ハロゲン化チタン化合物の中に固体を分散させる。この場合、固体と電子供与体または/及びハロゲン化チタン化合物との接触処理を攪拌下、温度は通常50～150℃、接触時間は特に制限はないが通常0.2～5時間で行うことができる。また、この接触処理を複数回行うこともできる。

【0013】接触処理に使用できるハロゲン化チタン化合物の具体例としては、テトラクロロチタン、テトラプロモチタン、トリクロロモノブトキシチタン、トリプロモモノエトキシチタン、トリクロロモノイソプロポキシチタン、ジクロロジエトキシチタン、ジクロロジブトキシチタン、モノクロロトリエトキシチタン、モノクロロトリブトキシチタンを挙げることができる。特に、テトラクロロチタン、トリクロロモノブトキシチタンが好ましい。

【0014】上記の接触処理で使用する電子供与体としては、好ましくは芳香族エステル、特に、オルトフタル酸ジエステルが好ましい。ジエステルの具体例としては、オルトフタル酸ジエチル、オルトフタル酸ジイソブチル、オルトフタル酸ジペンチル、オルトフタル酸ジヘキシル、オルトフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、オルトフタル酸ジ-n-ヘプチルが挙げられる。

【0015】上記の接触処理の後に、一般には処理固体を処理混合物から分離し、不活性溶剤で充分洗浄して得られる固体を、本発明の触媒固体成分〔A〕として $\alpha$ -オレフィンの重合触媒として使用することができる。

【0016】本発明の成分〔B〕としての有機アルミニウム化合物としては、アルキルアルミニウム、ハロゲンアルキルアルミニウムなどが使用できるが、アルキルアルミニウムが好ましい。特に好ましいのはトリアルキルアルミニウムであり、具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどが挙げられる。前記有機アルミニウム化合物類はいずれも混合物としても使用することができる。また、アルキルアルミニウムと水との反応によって得られるボリアルミノキサンも同様に使用することができる。

【0017】 $\alpha$ -オレフィンの重合触媒として有機アルミニウム化合物の使用量は、触媒固体成分〔A〕のチタンに対する元素比(Al/Ti)で、0.1～500、好ましくは0.5～150である。

【0018】本発明の成分〔C〕は、一般式



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、及び $\text{R}^3$ は炭素数1～10の炭化水素基を示す。)で表わされる有機ケイ素化合物である。

【0019】 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、及び $\text{R}^3$ として好ましい炭化水素基は、炭素数1～10の不飽和あるいは飽和脂肪族炭化水素基であり、特に好ましくは炭素数1～8の不飽和あるいは飽和脂肪族炭化水素基である。具体例としてはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、n-ペンチル、n-アミル、n-ヘキシル、イソアミル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル、オクチル基などが挙げられる。

【0020】その内、 $\text{R}^1$ として好ましいのはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、イソブチル基、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ として好ましいのはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、t-ブチル基などが挙げられる。 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ が同じであっても異なってもよい。

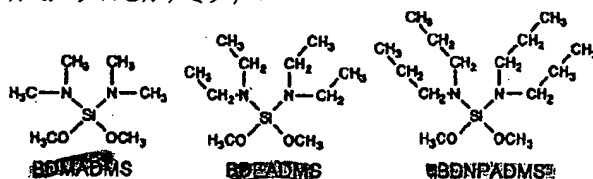
【0021】また、本発明の成分〔C〕の有機ケイ素化合物としては、ケイ素原子に結合している二個のアミノ基の $\text{NR}^2\text{R}^3$ が同じものである有機ケイ素化合物であっても、異なっている有機ケイ素化合物であってもよい。

【0022】二個のアミノ基の $\text{NR}^2\text{R}^3$ が同じものである有機ケイ素化合物の具体的な化合物としては、ビス(ジ

メチルアミノ)ジメトキシシラン、ビス(ジエチルアミノ)ジメトキシシラン、ビス(ジ-n-プロピルアミノ)ジメトキシシラン、ビス(ジイソプロピルアミノ)ジメトキシシラン、ビス(ジ-n-ブチルアミノ)ジメトキシシラン、ビス(ジ-*i*-ブチルアミノ)ジメトキシシラン、ビス(ジエチルアミノ)ジエトキシシラン、ビス(ジ-n-プロピルアミノ)ジエトキシシラン、ビス(ジイソプロピルアミノ)ジエトキシシラン、ビス(ジ-n-ブチルアミノ)ジエトキシシラン、ビス(ジ-*i*-ブチルアミノ)ジエトキシシランなど有機ケイ素化合物が挙げられる。

【0023】また、二個のアミノ基のNR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>が異なる有機ケイ素化合物の具体的な化合物としては、(ジエチルアミノ)(ジ-n-プロピルアミノ)ジメトキシシラン、(ジイソプロピルアミノ)(ジ-n-プロピルアミノ)ジメトキシシランなど有機ケイ素化合物が挙げられる。

【0024】また、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>が異なる有機ケイ素化合物の具体的な化合物としては、ビス(メチルエチルアミノ)ジメトキシシラン、ビス(メチル-n-プロピルアミノ)\*



【0027】成分【C】の使用量は、成分【B】のアルミニウムに対する成分【C】のシランの元素比(Si/Al)で0.01~1が好ましく、特に0.05~0.33が好ましい。

【0028】本発明の成分【D】は、~~有機ケイ素化合物~~の有機ケイ素化合物である。成分【D】は有機ケイ素化合物としては、一般式  $R^4_2Si(OR^5)_2$  (式中、R<sup>4</sup>は炭素数1~10の炭化水素基を示し、nは1~3である。)で表わされる有機ケイ素化合物を挙げることができる。さらに、R<sup>4</sup><sub>2</sub>Si(OMe)<sub>2</sub>がより好ましく、R<sup>4</sup><sub>2</sub>Si(OMe)<sub>2</sub>が特に好ましい。

【0029】二個のR<sup>4</sup>が炭化水素基の時、少なくとも一個のR<sup>4</sup>はSi-C結合の炭素が二級、三級又は環を形成している炭化水素が好ましい。具体例としては、イソプロピル基、sec-ブチル基、*t*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

【0030】具体的な化合物としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリメチルモノエトキシシラン、トリメチルモノブトキシシランなどを挙げることができる。

※50 【0036】

\*ジメトキシシラン、ビス(エチル-n-プロピルアミノ)ジメトキシシラン、ビス(エチルイソプロピルアミノ)ジメトキシシラン、ビス(ジ-n-ブチルアミノ)ジメトキシシラン、ビス(ジ-*i*-ブチルアミノ)ジメトキシシラン、ビス(ジエチルアミノ)ジエトキシシラン、ビス(ジ-n-プロピルアミノ)ジエトキシシラン、ビス(ジイソプロピルアミノ)ジエトキシシラン、ビス(ジ-n-ブチルアミノ)ジエトキシシラン、ビス(ジ-*i*-ブチルアミノ)ジエトキシシランなどのが挙げられる。

【0025】上記の化合物の中でも、成分【C】としては、ビス(ジメチルアミノ)ジメトキシシラン(A)、ビス(ジエチルアミノ)ジメトキシシラン(BDEMS)、ビス(ジ-n-プロピルアミノ)ジメトキシシラン(BNPPADMS)が好適に用いることができる。特に、ビス(ジエチルアミノ)ジメトキシシラン(BDEMS)が好適である。

【0026】

【化1】

※【0031】また、*t*-ブチルメチルジメトキシシラン、sec-ブチルメチルジメトキシシラン、*t*-ブチルエチルジメトキシシラン、*t*-ブチルプロピルジメトキシシラン、ジ-*t*-ブチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシランなどの分岐炭化水素基含有有機ケイ素化合物も挙げられる。

【0032】また、成分【D】の有機ケイ素化合物としては、シクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルジメトキシシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシランなどの脂環炭化水素基含有有機ケイ素化合物を挙げることができる。

【0033】また、一般式  $R^4_2Si(OR^5)_2$  のR<sup>4</sup>のうち、一個以上が環状アミノ基である有機ケイ素化合物を挙げることができる。R<sup>4</sup>として好ましい環状アミノ基としては、第二級環状アミン化合物が誘導されるものが挙げられる。

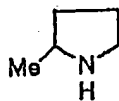
【0034】第二級環状アミン化合物としては、ピロリジン化合物、ピロール化合物、ピロリン化合物、ピペリジン化合物、ピリジン化合物、インドリン化合物、インドール化合物、キノリン化合物、カルバゾール化合物、エチレンジアミン化合物などが挙げられる。

【0035】第二級環状アミン化合物の具体例としては、下式の化合物が挙げられる。

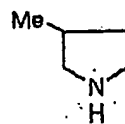
【化2】



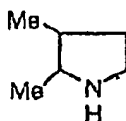
Pyrrolidine.



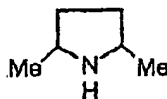
2-Methyl-pyrrolidine



3-Methyl-pyrrolidine



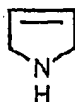
1,2-Dimethyl-pyrrolidine



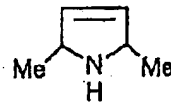
2,5-Dimethyl-pyrrolidine



Pyrrole



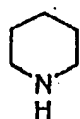
2,5-Dimethyl-3-pyrroline



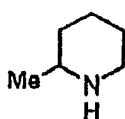
2,5-Dimethyl-pyrrole

【0037】

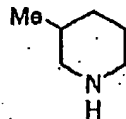
\* 20 \* 【化3】



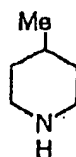
Piperidine



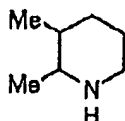
2-Methyl-piperidine



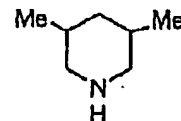
3-Methyl-piperidine



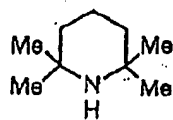
2-Methyl-piperidine



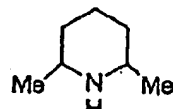
1,2-Dimethylpiperidine



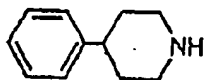
3,5-Dimethylpiperidine



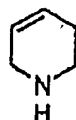
2,2,6,6-Tetramethylpiperidine



2,6-Dimethylpiperidine



4-Phenylpiperidine



1,2,3,6-Tetrahydropyridine

【0038】

※ ※ 【化4】

(6)

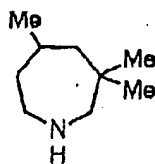
特開平8-301920

9

10



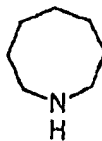
Hexamethylenimine



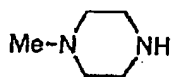
(±)-3,3,5-Trimethylhexahydroazepine



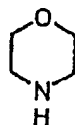
3-Azabicyclo[3.2.2]nonane



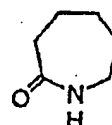
Heptamethylenimine



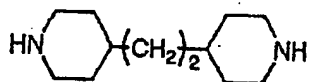
N-Methylpiperazine



Morpholine



ε-Caprolactam



4,4'-Trimethylenedipiperidine



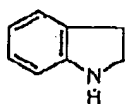
Piperazine

【0039】

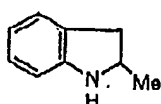
\* \* 【化5】



11

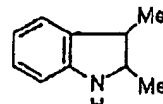


Indoline

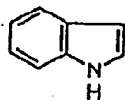


2-Methylindole

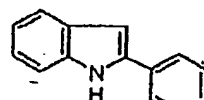
12



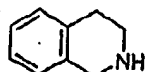
2,5-Dimethylindole



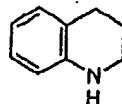
Indole



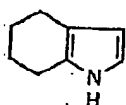
2-Phenylindole



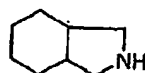
1,2,3,4-Tetrahydroisoquinoline



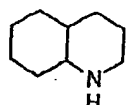
1,2,3,4-Tetrahydroquinoline



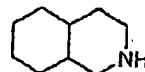
4,5,6,7-Tetrahydroindole



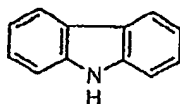
Perhydroindole



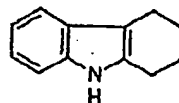
Decahydroquinoline



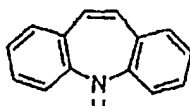
Perhydroisoquinoline



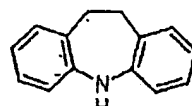
Carbazole



1,2,3,4-Tetrahydrocarbazole



Iminostilbene



Iminodibenzyl

【0040】上記の環状アミノ基含有有機ケイ素化合物は、第二級環状アミン化合物とハロゲン化ケイ素化合物との反応で得ることができる。あるいは第二級環状アミン化合物のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩とテトラアルコキシシランとの反応で得ることができる。

【0041】ハロゲン化ケイ素化合物としては、 $\text{Si}(\text{OMe})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Si}(\text{OMe})_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Si}(\text{OEt})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Si}(\text{OEt})_2\text{Br}_2$ などのジハロジアルコキシシランを挙げることができる。

40

\*

\*【0042】第二級環状アミン化合物のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩としては、第二級環状アミン化合物のリチウム塩、マグネシウム塩などを挙げることができる。テトラアルコキシシランとしては、 $\text{Si}(\text{OMe})_4$ 、 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ などを挙げることができる。

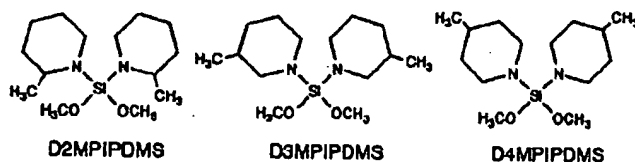
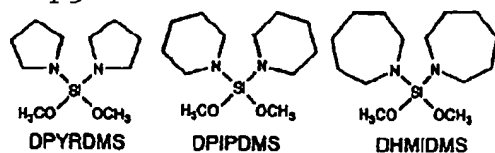
【0043】二個の環状アミノ基を含有する有機ケイ素化合物の具体例としては、

【0044】

【化6】

13

14



【0045】などの化合物が挙げられる。

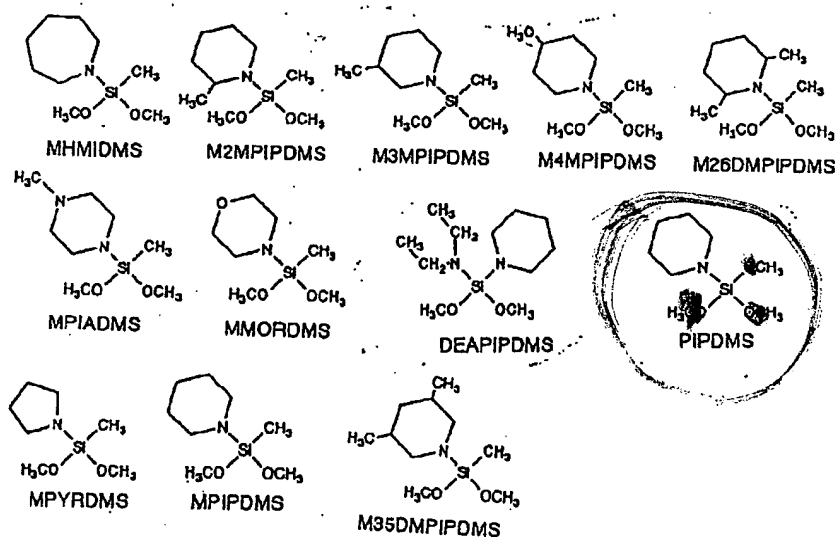
\* 【0047】

【0046】また、一個の環状アミノ基を含有する有機

【化7】

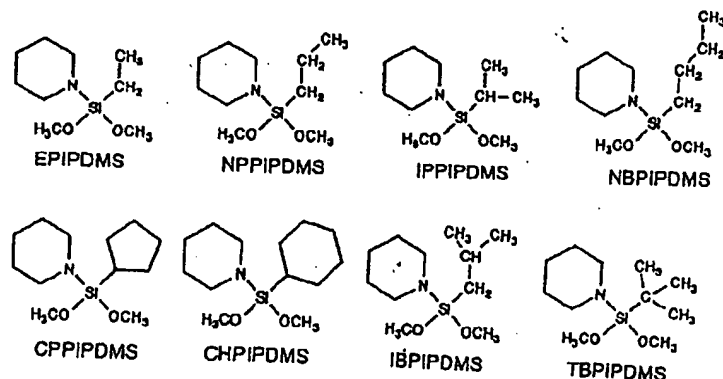
ケイ素化合物の具体例としては、

\*



【0048】

※ ※ 【化8】



【0049】などが挙げられる。

【0050】また、成分【D】の有機ケイ素化合物とし

ては、一般式  $\text{R}_2\text{Si}(\text{OR})_2$  の一方の R が炭化水素基で

あり別の R がアミノ基である化合物が挙げられる。具体★50

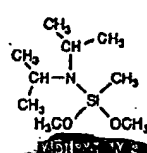
★例としては、エチル（ジエチルアミノ）ジメトキシシラン（NPDEAMS）、*n*-プロピル（ジエチルアミノ）ジメトキシシラン（NPDEAMS）、イソプロピル（ジエチルアミノ）ジメトキシシラン（IPDEAMS）、*n*-ブチル（ジエチルアミ

Et  
|  
Et-N-Si-OMe  
|  
Et  
ethyl(diethylamino) methoxy silane

16

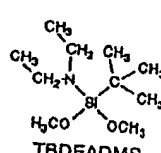
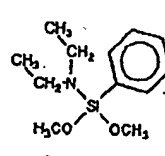
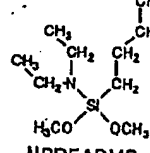
\* N(CH<sub>2</sub>DEADMS)、ビニル(ジエチルアミノ)ジメトキシシラン(VDEADMS)、フェニル(ジエチルアミノ)ジメトキシシラン(PHDEADMS)などが挙げられる。

【化9】



※ミノ) ジメトキシシラン(MEIPACMS)などが挙げられる。

【化10】



★ジメトキシシラン、シクロヘキシル（ジプロピルアミノ）ジメトキシシランなどが挙げられる。

【0055】上記の成分〔D〕の有機ケイ素化合物の中でも、ジシクロペンチルジメトキシシラン、シクロペンチル（ジエチルアミノ）ジメトキシシラン、シクロペンチルピロリジノジメトキシシラン、ピロリジノジメトキシシランなどの化合物が好適に用いることができる。

【0056】本発明の成分〔C〕及び〔D〕の組み合わせとしては、有機ケイ素化合物〔C〕を（A）成分及び（B）成分と共に用いて得られるポリマーの熔融流動性MFR<sub>(c)</sub>と、有機ケイ素化合物〔D〕を（A）成分及び（B）成分と共に用いて得られるポリマーの熔融流動性MFR<sub>(d)</sub>とが、 $MFR_{(c)} / MFR_{(d)} \geq 2$ を満たすことが好ましく、 $MFR_{(c)} / MFR_{(d)} \geq 5$ を満たすことがより好ましく、 $MFR_{(c)} / MFR_{(d)} \geq 10$ を満たすことが特に好ましい。

【0057】成分〔C〕および成分〔D〕の使用量は、成分〔B〕のアルミニウムに対する成分〔C〕および成分〔D〕のシランの元素比(Si/Al)で0.01~1が好ましく、特に0.05~0.33が好ましい。

【0058】成分〔C〕と成分〔D〕の使用量の混合割合は、〔C〕と〔D〕のモル比で4~0.25が好ましく、特に、2~0.5が好ましい。

【0059】本発明においては、水素などの連鎖移動剤を使用することができる。所望の立体規則性(H.I.)及び熔融流動性(M.F.R.)を有する $\alpha$ -オレフィン重合体を製造するための水素の使用量は、重合方法及び重合条件によって、適宜決定することができるが、通常、0.2~10 kg/cm<sup>2</sup>の範囲である。

【0060】本発明において、 $\alpha$ -オレフィン重合時、各触媒成分の接触順序として特に制限はないが、成分〔C〕と成分〔D〕の有機ケイ素化合物と成分〔A〕の触媒固体だけが直接接触することはあまり好ましくない。

【0061】本発明で用いられる $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチルペンテン-1、1-オクテンなどが挙げられる。本発明においては、上記 $\alpha$ -オレフィンの単独または共重合を行うことができ、さらに上記 $\alpha$ -オレフィンとエチレンとの共重合を行うことができる。また、本発明においては、プロピレンを単独重合させ、ついでエチレン又はエチレンとプロピレンとの混合物を上記単独重合体の存在下に共重合させて、プロピレンのブロック共重合体を製造することができる。

【0062】本発明における重合法としては、ヘキサン、ヘプタン等の無極性溶媒を使用するスラリー重合法、モノマーを気体状態で触媒と接触させる気相重合法、あるいは液体状態のモノマーを溶媒としてその中で重合させるバルク重合法等が採用できる。重合圧力は1~200kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは10~80kg/cm<sup>2</sup>、重合温度は通常10~100℃、好ましくは30~90℃、重合時間は通常0.1~10時間、好ましくは0.5~7時間の範囲である。

【0063】また、本発明では、オレフィンを前記の各種重合方法に従って予備重合してから、本重合を行うことが好ましい。予備重合は、本重合を行う前に、予め触媒固体成分〔A〕を、有機アルミニウム化合物成分〔B〕及び有機ケイ素化合物成分〔C〕と〔D〕を接触処理し、固体の洗浄によって接触処理固体を調製することができる。さらに、触媒固体成分〔A〕又は前記の接触処理固体を用いて、有機アルミニウム化合物成分〔B〕及び有機ケイ素化合物成分〔C〕と〔D〕の存在下、限定された量の $\alpha$ -オレフィンを予備重合することもできる。接触処理固体を用いる場合は、予備重合において有機ケイ素化合物成分〔C〕と〔D〕を省くことができる。これらの接触処理固体、予備重合固体、あるいは予備重合の後に固体を洗浄したものを本重合に用いる

ことによって、触媒固体当たりの重合活性及びポリマーの立体規則性を向上させることができる。

【0064】本発明においては、前記の接触処理固体あるいは予備重合固体を、本重合における触媒固体成分として用いる場合は、本重合において有機ケイ素化合物成分〔C〕および〔D〕を省くことができる。

【0065】本発明の接触処理としては、成分〔A〕、成分〔B〕及び成分〔C〕と〔D〕を混合し、通常、0~100℃、0.1~10時間反応する。各成分の混合順序は、特に限定されないが、通常、成分〔A〕、成分〔B〕、成分〔C〕と〔D〕の順が好ましい。接触処理した後に、不活性炭化水素溶媒で固体を洗浄、口過、分離して、予備重合あるいは本重合で触媒固体成分として用いる。

【0066】本発明における予備重合は、気相法、スラリー法、塊状法などで行うことができる。予備重合において得られた固体は分離してから本重合に用いる、あるいは、分離せずに本重合を続けて行うことができる。

【0067】予備重合時間は通常0.1~10時間であり、触媒固体成分1g当たり0.1~100gの予備重合体が生成するまで予備重合を続けることが好ましい。触媒固体成分1g当たり0.1g未満であると本重合活性が充分でなく触媒残渣が多くなり、 $\alpha$ -オレフィン重合体の立体規則性も充分でない。また、100gを越えると、 $\alpha$ -オレフィン重合体の結晶性が低下する傾向がある。予備重合温度は、0~100℃、好ましくは10~90℃で各触媒成分の存在下に行う。50℃を越えるような高い温度で予備重合を行う場合は、 $\alpha$ -オレフィン濃度を小さくするか、重合時間を短くすることが好ましい。そうでないと触媒固体成分1g当たり0.1~100gの予備重合体の生成を制御することが困難であり、また、本重合で得られる $\alpha$ -オレフィン重合体の結晶性が低下する。

【0068】予備重合での有機アルミニウム成分の使用量は、通常、触媒固体成分のチタン原子に対してAl/Tiモル比が0.5~1000、好ましくは100~600である。シリケート化合物の使用量は、通常有機アルミニウム化合物成分のアルミニウム原子に対してSi/Alモル比が0.01~1、好ましくは0.1~0.5である。また予備重合に、必要に応じて水素を共存させることができる。

【0069】本発明においては、分子量分布のMw/Mnが8以上のものが $\alpha$ -オレフィン重合体が得られる。

【0070】

【発明の効果】本発明における触媒を用いて $\alpha$ -オレフィンを製造した場合に、活性が高く、ポリマーの立体規則性が高く、且つ分子量分布が大きい $\alpha$ -オレフィン重合体を与えることができる。

【0071】〔実施例〕以下に本発明の実施例を説明する。実施例において、「重合活性」とは、触媒固体成分1g当たりの生成ポリマーの収量(g)である。

【0072】熔融流動性(M.F.R.)はASTM D-1238に従っ

て測定した 230℃、2.16kgの荷重下、10分間の溶融重合体の重量(g)を表す。

【0073】融点、結晶化温度は、DSC（セイコー電子工業製 SSC-5200 DSC-220C）を用いて測定した。測定方法は、室温から 230℃まで10℃/min. の速度で昇温し、そのまま 5分間保持したのちに 230℃から40℃まで 5℃/分の速度での降温し、その後更に、40℃から230℃まで10℃/min. の速度で昇温し、融点を測定した。

【0074】実施例1～2、比較例1～2

(1) 触媒固体成分〔A〕の調製

無水塩化アルミニウム15ミリモルをトルエン40mlに添加し、次いで、メチルトリエトキシシラン15ミリモルを攪拌下に滴下し、滴下終了後25℃で1時間反応させた。反応生成物を-5℃に冷却した後、攪拌下にブチルマグネシウムクロライド30ミリモルを含むジイソプロピルエーテル18mlを30分間で反応生成物に滴下し、反応溶液の温度を-5～0℃の範囲内に保った。滴下終了後徐々に昇温し、30℃で1時間反応を続けた。析出した固体を濾別し、トルエン及びn-ヘプタンで洗浄した。次に、得られた固体4.9gをトルエン30mlに懸濁させ、この懸濁液に四塩化チタン 150ミリモル、フタル酸ジ-n-ヘプチル 3.3ミリモルを添加し、攪拌下に90℃で1時間反応させた。同温度で固体を濾別し、トルエン、次いでn-ヘプタンで洗浄した。さらに、再度固体をトルエン30mlに懸濁させ、四塩化チタン 150ミリモルを添加し、攪拌下に90℃で1時間反応させた。同温度で固体を濾別し、固体をトルエン次いでn-ヘプタンで洗浄した。得られた触媒固体成分中のチタン含有量は3.55重量%であった。この固体をヘプタン80mlに懸濁し触媒固体成分のヘプタンスラリーを調製した。

【0075】(2) プロピレンの重合

攪拌機付の内容積 2Lのオートクレーブ内に触媒固体成分のヘプタンスラリー（触媒固体成分として 7.9mg）を封入した硝子アンブルを取りつけた後、オートクレーブ内を窒素で置換した。次に、トリエチルアルミニウム 2.1ミリモル含有するn-ヘプタン溶液 2.1mlをオートクレーブに仕込んだ。さらに、成分〔C〕として、ビス（ジエチルアミノ）ジメトキシシラン（BDEADMS）、および、成分〔D〕として、シクロペンチル（ヒペリジノ）\*

\*ジメトキシシラン（CPPIDMS）をそれぞれ表1に記載の量（トリエチルアルミニウム TEAに対するモル比）を仕込んだ。続いて、2kg/cm<sup>2</sup> の水素を導入後、液体プロピレン1200ml導入してオートクレーブを振とうした。オートクレーブを10℃に冷却し、攪拌開始とともに触媒固体成分の入った硝子アンブルを破碎し、10分間予備重合した。引き続きオートクレーブ内を70℃に昇温し、70℃で1時間重合を行った。

【0076】重合終了後、未反応プロピレンガスを放出し、重合体を50℃で20時間減圧乾燥して、白色の粉末状ポリプロピレンを得た。重合活性および重合体の特性についての測定結果を表2に示す。

【0077】実施例3～4、比較例3

成分〔C〕として、ビス（ジエチルアミノ）ジメトキシシラン（BDEADMS）、および、成分〔D〕として、ジシクロペンチルジメトキシシラン（DCPDMS）をそれぞれ表3に記載の量（トリエチルアルミニウム TEAに対するモル比）を仕込んだ以外は、実施例1と同様に行った。重合活性および重合体の特性についての測定結果を表4に示す。

【0078】

【表1】

	(C) 成分 対 TEAモル比	(D) 成分 対 TEAモル比	C/D モル比
比較例1	BDEADMS 1/6	—	—
実施例1	BDEADMS 1/9	CPPIDMS 1/18	2/1
実施例2	BDEADMS 1/12	CPPIDMS 1/12	1/1
比較例2	—	CPPIDMS 1/6	—

【0079】

【表2】

	MFR (g/10分)	Tm (℃)	Mw/Mn	重合活性 kgPP/g-cat-hr
比較例1	199	163.4	4.7	35.6
実施例1	41.5	164.1	8.9	37.8
実施例2	49.8	163.6	12.1	38.3
比較例2	19.9	165.0	6.2	36.1

【0080】

\*【0081】

【表3】

【表4】

	(C) 成分 対 TEAモル比	(D) 成分 対 TEAモル比	C/D モル比
比較例1	BDEADMS 1/6	—	—
実施例3	BDEADMS 1/9	DCPDMS 1/18	2/1
実施例4	BDEADMS 1/12	DCPDMS 1/12	1/1
比較例3	—	DCPDMS 1/6	—

10

\*

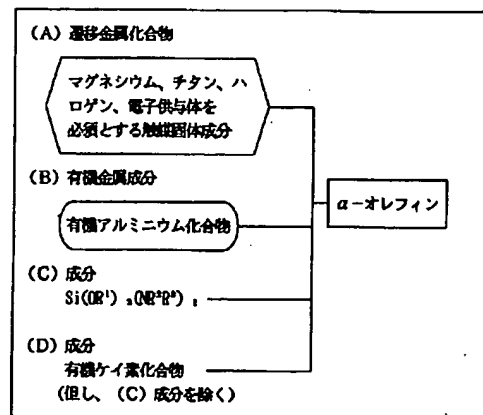
	MFR (g/10分)	Tm (°C)	Mw/Mn	重合活性 kgPP/g-cat-hr
比較例1	199	163.4	4.7	35.6
実施例3	34.5	163.5	7.2	48.9
実施例4	37.5	163.8	9.2	50.5
比較例3	16.4	165.0	4.5	52.9

【図面の簡単な説明】

※すフローチャートである。

【図1】本発明の触媒成分の調製工程及び重合方法を示す※30

【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

### **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

### **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.